

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-187794

(43)Date of publication of application : 05.07.2002

(51)Int.Cl.

C30B 29/06

C30B 33/02

H01L 21/208

H01L 21/322

H01L 21/324

(21)Application number : 2000-387045

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 20.12.2000

(72)Inventor : MURAKAMI HIRONORI
EGASHIRA KAZUYUKI

(54) SILICON WAFER AND PRODUCTION PROCESS FOR SILICON SINGLE CRYSTAL USED FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon wafer which has very low surface defect density and in which BMD(bulk micro defects) are uniformly and sufficiently formed, and also to provide a production process for the silicon wafer.

SOLUTION: This wafer has an IR scatterer defect region which occupies $\geq 90\%$ of the total area of the wafer and in which the IR scatterer defects have a $\leq 0.1 \mu\text{m}$ average defect size and also which has a $\leq 1 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ defect density of IR scatterer defects having $> 0.1 \mu\text{m}$ defect size.

Another wafer which is obtained by subjecting the above wafer used as a material to be treated, to oxygen precipitate forming heat treatment, denuded layer forming heat treatment and/or treatment for forming an epitaxial layer on the surface of the wafer to be treated, is also provided. This production process involves pulling a silicon single crystal being pulled from a silicon melt in a temperature region sufficient to provide a temperature of the central part of the single crystal, being within the range of from the melting point to $1,370^\circ\text{C}$, and in such a way as to concurrently meet the relational expressions $G_c \geq 2.8^\circ\text{C}/\text{mm}$ and $G_c/G_e \geq 1$ (wherein: G_c is the temperature gradient of the central part of the single crystal, in the direction parallel to a pull shaft; and G_e is the temperature gradient of the peripheral part of the single crystal, in the direction parallel to the pull shaft).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.09.2001

[Patent number]

3624827

[Date of registration]

10.12.2004

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-187794

(P2002-187794A)

(43) 公開日 平成14年7月5日(2002.7.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 3 0 B 29/06		C 3 0 B 29/06	A 4 G 0 7 7
	5 0 2		B 5 F 0 5 3
33/02		33/02	5 0 2 E
H 0 1 L 21/208		H 0 1 L 21/208	P
審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2000-387045(P2000-387045)	(71) 出願人	000002118
(22) 出願日	平成12年12月20日(2000. 12. 20)		住友金属工業株式会社
			大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
		(72) 発明者	村上 浩紀
			佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地住
			友金属工業株式会社シチックス事業本部内
		(72) 発明者	江頭 和幸
			佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地住
			友金属工業株式会社シチックス事業本部内
		(74) 代理人	100103481
			弁理士 森 道雄 (外1名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 シリコンウェーハおよびこれに用いるシリコン単結晶の製造方法

(57) 【要約】

【課題】表面の欠陥密度が極めて低く、BMDが均一にかつ十分に形成されるシリコンウェーハおよびその製造方法の提供。

【解決手段】ウェーハ面積の90%以上が赤外線散乱体欠陥発生領域であり、その赤外線散乱体欠陥は、大きさが平均 $0.1\mu\text{m}$ 以下でかつ $0.1\mu\text{m}$ を超える該欠陥密度が $1\times 10^5\text{cm}^{-2}$ 以下であるシリコンウェーハ、およびこのウェーハを素材とし、酸素析出物形成熱処理、無欠陥層形成熱処理また表面にエピタキシャル層を形成させたウェーハ。このウェーハの製造は、融液から引き上げる単結晶の中心部が融点から 1370°C までである温度域で、単結晶の引き上げ軸方向の温度勾配が中心部は G_c 、外周部では G_o であるとするとき、 G_o が $2.8^\circ\text{C}/\text{mm}$ 以上でかつ G_o/G_c が1以上としとして引き上げる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チョクラスキー法（CZ法）により引き上げ育成するシリコン単結晶から切り出されるシリコンウェーハであって、ウェーハ面積の80%以上が赤外線散乱体欠陥発生領域であり、その赤外線散乱体欠陥は、大きさが平均 $0.1\mu\text{m}$ 以下で、かつ $0.1\mu\text{m}$ を超える該欠陥密度が $1\times 10^5\text{cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とするシリコンウェーハ。

【請求項2】 酸素濃度が25ppma（OLD ASTM）以上であることを特徴とする請求項1に記載のシリコンウェーハ。

【請求項3】 チョクラスキー法（CZ法）により引き上げ育成するシリコン単結晶の製造において、融液から引き上げる単結晶の中心部が融点から 1370°C までである温度域で、単結晶の引き上げ軸方向の温度勾配が中心部は G_c 、外周部では G_o であるとするとき、 G_c が $2.8^\circ\text{C}/\text{mm}$ 以上でかつ G_o/G_c が1以上としとして引き上げることとを特徴とする、請求項1または2に記載のウェーハを得るシリコン単結晶の製造方法。

【請求項4】 酸素析出物形成熱処理を施すことにより酸素析出物を断面にて測定した密度として 1×10^4 個/ cm^2 以上形成させたことを特徴とする請求項1または2に記載のシリコンウェーハ。

【請求項5】 無欠陥層形成熱処理を施すことにより表面に無欠陥層を形成させたことを特徴とする請求項1または2に記載のシリコンウェーハ。

【請求項6】 請求項1、2、4または5に記載のシリコンウェーハの表面にエピタキシャル層を形成させたことを特徴とするエピタキシャルシリコンウェーハ。

【請求項7】 請求項1または2に記載のシリコンウェーハ表面にエピタキシャル層を形成させた後、酸素析出物形成熱処理を施すことにより、ウェーハ内部に酸素析出物を断面にて測定した密度として 1×10^4 個/ cm^2 以上形成させたことを特徴とするエピタキシャルシリコンウェーハ。

【請求項8】 請求項5に記載のシリコンウェーハの表面にエピタキシャル層を形成させた後、酸素析出物形成熱処理を施すことにより、ウェーハ内部に酸素析出物を断面にて測定した密度として 1×10^4 個/ cm^2 以上形成させたことを特徴とするエピタキシャルシリコンウェーハ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は、半導体材料として使用されるシリコンウェーハとその表面にエピタキシャル層を形成させたエピタキシャルシリコンウェーハ、およびこれらに用いるシリコン単結晶の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体材料のシリコンウェーハはシリコン単結晶から切り出されるが、このシリコン単結晶の製造に最も広く採用されているのは、チョクラスキー法

（CZ法）による単結晶の引き上げ育成方法である。

【0003】 CZ法は、石英るつぼ内の熔融したシリコンに種結晶を浸けて引き上げ、単結晶を成長させるものであるが、このシリコン単結晶の引き上げ育成技術の進歩により、欠陥の少ない、無転位の大型単結晶が製造されるようになってきている。半導体デバイスは、単結晶から得られたウェーハを基板とし、多数のプロセスを経過して製品化される。その過程で基板には数多くの物理的処理、化学的処理、さらには熱的処理が施され、中には 1150°C を超える高温処理など、過酷な熱的環境での処理も含まれる。このため、デバイスの製造過程で顕在化してその性能を低下させる結果をもたらす酸素誘起積層欠陥（以下OSF=Oxygen induced Stacking Fault-という）のような欠陥はもちろんのこと、結晶育成時に形成され、デバイスの性能に大きく影響する微細欠陥、すなわちGrown-in欠陥が問題になる。

【0004】 Grown-in欠陥の代表的なものの分布は、たとえば図1のように観察される。これは、成長直後の単結晶からウェーハを切り出し、硝酸銅水溶液に浸けてCuを付着させ、熱処理後、X線トポグラフィにより微小欠陥分布の観察をおこなった結果を模式的に示した図である。このウェーハは、リング状に分布したOSFが現れたものであるが、そのリングの内側部分には大きさが $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ 程度の赤外線散乱体あるいはCOP（Crystall Originated Particle）などと呼ばれる欠陥が $10^5\sim 10^6$ 個/ cm^3 程度検出され、外側には、転位クラスターと呼ばれる大きさが $10\mu\text{m}$ 程度の欠陥が $10^3\sim 10^4$ 個/ cm^3 程度存在する領域がある。

【0005】 OSFは、酸化熱処理時に生じる格子間原子による積層欠陥であり、デバイスの活性領域であるウェーハ表面に生成、成長した場合には、リーク電流の原因となり、デバイス特性を劣化させる。Grown-in欠陥の一つである転位クラスターも、ここに形成されたデバイスは良品が得られない。また赤外線散乱欠陥は初期の酸化膜耐圧性を低下させる因子である。

【0006】 上記の各欠陥の発生位置は、通常単結晶引き上げの際の引き上げ速度と凝固直後の単結晶内温度分布に大きく影響される。たとえば、引き上げ速度を徐々に低下させつつ成長させた単結晶について、結晶中心の引き上げ軸に沿って縦方向に切断した断面で各種の欠陥の分布を調べると、模式的に示せば図2のような結果が得られる。すなわち、ショルダー部を形成させ所要の単結晶径とした後の引き上げ速度の速い段階では、結晶周辺部にリング状OSFがあり、内部は赤外線散乱体欠陥が多数発生する領域となっている。引き上げ速度の低下にともなって、リング状OSFの径は次第に小さくなり、やがてはなくなって、ウェーハ全面が図1のリング状OSFの外側部分に相当する転位クラスター欠陥発生領域ばかりになってしまう。すなわち図1は、図2におけるAの位置、ないしはこの引き上げ速度にて育成した

単結晶のウェーハを示したものである。

【0007】赤外線散乱欠陥が転位クラスターほどの悪影響は及ぼさないこともあり、生産性向上の効果もあって、単結晶の育成時の引き上げ速度を速くし、OSFの高密度発生領域であるリング状OSFの位置を、結晶の外周側に移動させるように制御する単結晶引き上げが従来よりおこなわれてきた。

【0008】しかしながら、これらの欠陥をできるだけ少なくしたウェーハを得るための、単結晶製造方法の検討も種々試みられている。図1に示されるウェーハをより詳細に観察すると、リング状OSFに接してすぐ外側には、無欠陥で酸素析出の起こりやすい酸素析出促進領域があり、その外側には無欠陥で酸素析出が起こりにくい酸素析出抑制領域があって、それから転位クラスター欠陥発生領域となっている。また、リング状OSF発生領域の内側にも赤外線散乱欠陥発生領域との間に、欠陥のない領域がある。これらリング状OSF発生領域およびその近傍の各領域は、引き上げ直後の単結晶内温度分布や引き上げ速度によりその分布状態が変化し、しかもこの酸素析出促進領域や酸素析出抑制領域は、Grown-in欠陥の発生が極めて少ない。そこで、この部分を単結晶全体に拡大し、無欠陥のウェーハを得ようとする技術が開発されている。

【0009】たとえば、特開平8-330316号公報に開示された発明は、単結晶育成時の引き上げ速度を V (mm/min)、融点から1300℃までの温度範囲における引き上げ軸方向の結晶内温度勾配を G (℃/mm) とするとき、結晶中心部より外周から30mmまでの内部位置では V/G を $0.20 \sim 0.22$ (mm²/(℃・min)) とし、結晶外周に向かってはこれを漸次増加させるよう温度勾配を制御する。このようにして引き上げをおこなうと、OSFおよび転位クラスターを生成させることなく、リング状OSFの外側部分の酸素析出促進領域や酸素析出抑制領域の無欠陥領域のみが、引き上げ軸の垂直断面全面、さらには単結晶全体に拡大する。この場合、るつぼとヒーターの位置、育成単結晶の周囲に設置されたカーボンからなる半円錐形状の熱輻射体の位置、ヒーター周囲の断熱体構造等の種々の条件を総合伝熱計算によって検討し、上記条件の温度条件になるように設定し育成をおこなうとしている。

【0010】この方法による場合を図2と同じような模式的表現を用いるとすれば、図3に示すようになる。すなわち、引き上げ速度を徐々に低下させつつ成長させた単結晶について、結晶中心の引き上げ軸に沿って縦方向に切断した断面で各種の欠陥の分布を調べると、図2ではリング状OSFの発生領域はV字形であったものが、引き上げ直後の単結晶内温度分布を変えることにより、図3に示すようにU字形となる。そこで、Eで示した引き上げ速度にて単結晶を育成すると、全体が無欠陥領域となり、欠陥のないウェーハが得られる。

【0011】しかしながら、このような無欠陥状態とするには条件範囲が限られ、引き上げ速度の増加や単結晶の大口径化など、量産の場では安定して容易には実現し難いところがある。

【0012】最近、デバイスの製造工程が低温化してきたことや、高温熱処理時間が短くなってきたことで、OSFの悪影響が軽減され、デバイス特性を劣化させる因子としては大きな問題とはならなくなりつつある。一方、grown-in欠陥の赤外線散乱体は、とくに回路が微細化していくにともない、良品歩留まりの低下を来す結果になり、この赤外線散乱体欠陥の密度を低減させることが重要課題となってきた。

【0013】このような点から、特開平11-147786号公報に開示された発明は、上記の特開平8-330316号公報と同じ記号を用いて説明すれば、結晶の中心でシリコンの融点から1400℃までの温度範囲で、 V/G を $0.112 \sim 0.142$ (mm²/(℃・min)) となるようにして引き上げる。それによって、リング状OSFの発生領域の形態およびその両側に存在する無欠陥領域を拡大し、リング状OSFの発生領域は含まれるが、転位クラスター欠陥発生領域または赤外線散乱体欠陥発生領域を含まないシリコン単結晶ウェーハを得ようとするものである。

【0014】この発明を模式的に示すとすれば、図3にてDで示す近傍の範囲の条件にて単結晶を作る方法であると考えられ、酸素含有量を24ppm未満とすることによりリング状OSFの発生を抑止すれば、かなり広い範囲の単結晶製造条件で無欠陥のウェーハを得ることができるとしている。

【0015】原因が単結晶育成過程にて生じ、その単結晶から採取したウェーハにデバイスを形成させたときデバイス性能に大きな影響を及ぼす結果となる欠陥は、上述のように単結晶に内在する無欠陥領域を拡大して育成することにより、低減できる可能性があることがわかってきた。

【0016】ウェーハに必要な特性は、上述のように欠陥ができるだけ少ないことが必要であるが、さらにデバイスの基板としては、製造プロセスにおいて避けがたい重金属汚染に対するゲッターリング作用も重要である。このゲッターリング作用は、ウェーハ中に存在するBMD (Bulk Micro Defect) と呼ばれるある種の欠陥が有効であり、赤外線散乱体欠陥発生領域に生じる酸素析出物もその一つと考えられる。

【0017】ところが、ウェーハ上のリング状OSFの発生領域の外側の無欠陥領域は、OSFの発生領域に接する部分に酸素析出促進領域、その外側に酸素析出抑制領域というように2つに分けられる。酸素析出促進領域はBMDとなる酸素析出が得られるが、酸素析出抑制領域ではBMDが形成されにくい傾向がある。リング状OSF発生領域の外側の無欠陥領域を拡大している前述の特開平8-330316号公報の発明の場合、この酸素析出抑制

領域も含まれてくるためBMD不足によるゲッターリング能力の劣る部分の存在が予想される。また特開平11-147786号公報の発明では、リング状OSF発生領域の内側と外側の両無欠陥領域を拡大しているの、場所によりゲッターリング作用が異なるウェーハとなるおそれがある。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】デバイスが形成されるウェーハ表面の活性層は、可能な限り欠陥密度を低くする必要がある。そして、さらに急速昇降温熱処理またはRTA (Rapid Thermal Annealing) 処理のような無欠陥層形成や、エピタキシャル層形成などによって、活性層の欠陥をより低減させたウェーハとすることもおこなわれるが、基材の欠陥密度はこのような層を形成させる場合も、低ければ低いほど欠陥のないすぐれたウェーハとなる。一方、これらのいずれのウェーハにおいても、内部には良好なゲッターリング作用を有する、十分なBMDが形成されることが望ましい。

【0019】本発明の目的は、表面の欠陥密度が極めて低く、BMDが均一にかつ十分に形成されるウェーハおよびその製造方法の提供にある。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、転位クラスターや赤外線散乱体などのgrown-in欠陥ができるだけ少なく、かつゲッターリング能力のあるBMDが十分に形成されるウェーハを得るための、単結晶の製造方法について種々検討をおこなった。

【0021】典型的な検討結果例を示せば次のようになる。まず径は210mm、ボディ長さは1000mmを目標とし、引き上げ速度を1.5mm/minから0.3mm/minまで連続的に低下させ単結晶の育成をおこなった。その場合、引き上げ軸に平行な縦断面において、図3に模式的に示すようにリング状OSFの発生領域がU字状になり、転位クラスター欠陥発生領域と赤外線散乱体欠陥発生領域との両領域が存在しない範囲が拡大されるように、凝固直後の単結晶内温度分布を制御した。

【0022】この単結晶にて、引き上げ軸に垂直にウェーハを採取すると、図中Cの位置は従来の量産の場で製造されているウェーハに相当するものとなる。Bの位置はこれよりも高速引き上げの高速冷却ウェーハとなり、Dの位置はリング状OSF発生領域を含む無欠陥領域のウェーハ、Eの位置はリング状OSF発生領域の外側の無欠陥領域での無欠陥ウェーハである。そこでこの単結晶のB、C、DおよびEの位置からそれぞれウェーハを採取して、欠陥の発生状況、BMDの形成、酸化膜耐圧特性(TZDB)等を調査し、さらには無欠陥層形成熱処理、あるいはエピタキシャル層の形成に対する適合性も検討した。

【0023】Bの位置のウェーハは、リング状OSF発生領域がほぼ外周に位置しており、欠陥分布の点からは

均質なウェーハが得られ、BMDも径方向に均一に形成されるが、サイズの小さな赤外線散乱体欠陥が高密度に発生するため、酸化膜耐圧特性の良品がほとんど採取できなかった。

【0024】Dの位置のウェーハは、grown-in欠陥がほとんどない良好な結果が得られたが、BMDの形成はウェーハの中心部には多いが周辺部では少ないというように部位によって異なっていた。また、Eの位置のウェーハは、無欠陥という点においてすぐれているが、BMDが多くは形成されないと言う難点があった。

【0025】このように調査していくと、通常の生産に用いられるCの位置のウェーハは、赤外線散乱体欠陥のサイズが大きく酸化膜耐圧特性に難点があるとしても、酸素量を制御することによる十分なBMDの形成、ウェーハ全体の均一性、さらには生産性等の点から実用に適したものであるといえる。しかしながら、エピタキシャルウェーハの基板として用いる場合、エピタキシャル層を形成させると欠陥痕が多く残り、必ずしも良好な層が得られないという問題がある。

【0026】このCに対応するウェーハを、リング状OSFの発生領域がU字状になっている上述の単結晶により調べると、引き上げ速度が遅い方、すなわちリング状OSFに近づくにつれて赤外線散乱体欠陥は大きくなり、密度が低下していく。さらにリング状OSFに近づき、その径が小さくなると、中央部はほとんど欠陥の現れない無欠陥領域となるが、大きな赤外線散乱体欠陥の発生領域と無欠陥領域との間に、欠陥の大きさが小さくしかも低密度に分布する領域があるように思われた。

【0027】一方、grown-in欠陥のない無欠陥単結晶を容易に得ることは、単結晶育成の一つの目標であり、リング状OSFの発生領域に無欠陥領域が隣接していることから、無欠陥領域を拡大する目的で、図3におけるU字形分布のU字底部の水平部分を拡大するための検討もおこなった。その結果、凝固直後の温度域にて、引き上げ軸方向の温度勾配をできるだけ大きくすること、および単結晶中心部の引き上げ軸方向温度勾配を、外周表面部のそれよりも大きくすること、の二つを両立させれば、U字底部水平部分の拡大が図れることがわかってきた。

【0028】このようにして、U字底部の水平部分を拡大する温度分布となる、引き上げ単結晶の冷却部すなわちホットゾーンを用い、図3の場合と同様に、引き上げ速度を変えて単結晶の育成をおこなってみた。その場合の例を模式的に図4に示すが、このようにU字底の水平部分を拡大した条件で育成してみると、リング状OSF発生領域の上側の無欠陥領域と赤外線散乱体発生領域との間に、欠陥の大きさが小さく、しかも低密度に分布する領域が拡大されて存在していることが見いだされたのである。

【0029】そこで、この低欠陥領域（以下X領域と呼

ぶことにする)から採取したウェーハ(Xウェーハ)について詳細に調査してみると、欠陥の大きさは前述図3の単結晶のBの位置における、高速引き上げウェーハに見いだされるものと同程度ないしはそれ以下であるが、その発生密度は遙かに低かった。酸化膜耐圧特性を調べてみると、欠陥の状態から推測されるように、すぐれた結果を示した。さらに酸素析出処理をおこなってみると、十分なBMDを形成させることができ、ウェーハとして理想的なものが得られることが明らかになった。

【0030】このように、無欠陥領域と赤外線散乱体発生領域との間に欠陥の大きさが小さくしかも低密度に分布する領域が生じる理由は明らかではない。しかし、図4に示すようなリング状OSF発生領域をU字底の水平部分が拡大された形状にするためには、凝固直後における引き上げ軸方向の温度勾配を大きくし、しかもその温度勾配は単結晶の中心部の方を周辺の表面部の方よりも大きくしなければならないが、このような温度分布の凝固直後単結晶内における空孔や格子間シリコン原子の挙動により生じたものと思われる。

【0031】引き上げ軸方向の温度勾配を大きくし、しかもその温度勾配は単結晶の中心部の方を周辺の表面部の方よりも大きくすることは、必ずしも容易ではない。凝固直後の単結晶の熱は主として表面から排除されることから、引き上げ軸方向の温度勾配を大きくしようとするれば、単結晶の表面からの放熱を強化しなければならない。そうすると、表面をより強力に冷却することになり、結果として表面部の温度勾配の方が、単結晶内部よりも大きくなってしまふ。

【0032】これに対し本発明者らは、るつぼとヒーターの相対的位置、熱遮蔽体の活用すなわち熱遮蔽体の形状、融液面と熱遮蔽体までの距離、熱遮蔽体や冷却部材と単結晶表面との間隔等を検討し、中心部の方が表面部よりも温度勾配が大きい温度分布を実現させた。そして、まず引き上げ速度を変えて単結晶を育成し、引き上げ速度と目的とする領域の得られる引き上げ速度を求める。そして、その速度にて育成することにより、単結晶全長にわたりこのような欠陥分布状態とすることができるのである。

【0033】このようにして得られた単結晶によるウェーハは、grown-in欠陥がきわめて少ない。このウェーハは、従来知られている通常条件にて酸素析出物形成熟処理をおこなうと、十分なBMDを形成させることが可能であり、ゲッタリング作用のすぐれた欠陥の少ないウェーハを得ることができた。また無欠陥層形成形成熟処理をおこなうと、容易に無欠陥層を表面に形成でき、しかもBMDの多いすぐれた半導体基板用ウェーハが得られた。またエピタキシャル層形成処理を施してみると、欠陥のない良好なエピタキシャル層がえられ、さらに酸素析出物形成熟処理をおこなえば、ゲッタリング能力にすぐれたエピタキシャルシリコンウェーハとなった。

【0034】以上のような検討結果に基づき、さらによりすぐれたウェーハを安定して得るための限界条件を明らかにして本発明を完成させた。本発明の要旨とするところは次のとおりである。

(1) CZ法により引き上げ育成するシリコン単結晶から切り出されるシリコンウェーハであって、ウェーハ面積の80%以上が赤外線散乱体欠陥発生領域であり、その赤外線散乱体欠陥は、大きさが平均 $0.1\mu\text{m}$ 以下でかつ $0.1\mu\text{m}$ を超える該欠陥密度が $1\times 10^5\text{cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とするシリコンウェーハ。

(2) 酸素濃度が25ppma(OLD ASTM)以上であることを特徴とする上記(1)のシリコンウェーハ。

(3) CZ法により引き上げ育成するシリコン単結晶の製造において、融液から引き上げる単結晶の中心部が融点から 1370°C までである温度域で、単結晶の引き上げ軸方向の温度勾配が中心部は G_c 、外周部では G_o であるとするとき、 G_c が $2.8^\circ\text{C}/\text{mm}$ 以上でかつ G_o/G_c が1以上としとして引き上げることを特徴とする、上記(1)または(2)のウェーハを得るシリコン単結晶の製造方法。

(4) 酸素析出物形成熟処理を施すことにより、酸素析出物を断面にて測定した密度として $1\times 10^4\text{個}/\text{cm}^2$ 以上形成させたことを特徴とする、上記(1)または(2)のシリコンウェーハ。

(5) 無欠陥層形成熟処理を施すことにより表面に無欠陥層を形成させたことを特徴とする上記(1)または(2)のシリコンウェーハ。

(6) 上記(1)、(2)、(4)または(5)のシリコンウェーハの表面にエピタキシャル層を形成させたことを特徴とするエピタキシャルシリコンウェーハ。

(7) 上記(1)または(2)のシリコンウェーハ表面にエピタキシャル層を形成させた後、酸素析出物形成熟処理を施すことにより、ウェーハ内部に酸素析出物を断面にて測定した密度として $1\times 10^4\text{個}/\text{cm}^2$ 以上形成させたことを特徴とするエピタキシャルシリコンウェーハ。

(8) 上記(5)のシリコンウェーハの表面にエピタキシャル層を形成させた後、酸素析出物形成熟処理を施すことにより、ウェーハ内部に酸素析出物を断面にて測定した密度として $1\times 10^4\text{個}/\text{cm}^2$ 以上形成させたことを特徴とするエピタキシャルシリコンウェーハ。

【0035】

【発明の実施の形態】本発明のシリコンウェーハは、CZ法により引き上げ育成したシリコン単結晶から切り出されたものであって、ウェーハ面積の80%以上が低密度の小赤外線散乱体欠陥発生領域(X領域)であり、その赤外線散乱体欠陥のサイズは、平均 $0.1\mu\text{m}$ 以下でかつ $0.1\mu\text{m}$ を超える欠陥の存在密度が $1\times 10^5\text{cm}^{-3}$ 以下であるものとする。

【0036】単結晶を引き上げ軸に垂直にスライスして採取したシリコンウェーハの欠陥の存在分布は、図1に模式的に示したように、一般的には、円盤形状の周辺部

には転移クラスター欠陥発生領域があり、中央部には赤外線散乱体欠陥発生領域があって、その中間にリング状OSF発生領域がある。これらの幅や径、あるいは大きさやその位置は製造条件により異なり、そして、リング状OSF発生領域に接して酸素析出促進領域などのgrown-in欠陥のない無欠陥領域が存在する。

【0037】本発明のウェーハは、ウェーハ面積の80%以上を上記のX領域とするが、周辺に無欠陥領域、リング状OSF発生領域、あるいは酸素析出促進領域があってもよい。しかしX領域が80%を下回るようになると、酸素析出抑制領域や転移クラスター発生領域がウェーハ外周部に含まれてくるので好ましくない。これは、酸素析出抑制領域や転移クラスター発生領域は、ゲッタリング能力のあるBMDの析出が抑制され、ウェーハ全面から性能のすぐれたデバイスを得ることができないからである。X領域の面積が80%以上であれば、周辺には酸素析出抑制領域や転移クラスター発生領域は含まれない。

【0038】なお、ウェーハは育成後の単結晶の外径を研削する丸め加工をおこなって製品化するので、X領域の面積が80%以上というのは、引き上げ後の単結晶の引き上げ軸に垂直な断面に対してではなく、外径研削後のウェーハ面積に対するものである。

【0039】赤外線散乱体欠陥は、大きさが平均して小さく、かつその中でも大きいものが少なければ少ないほど、酸化膜耐圧特性がすぐれる。X領域にて大きさが平均0.1 μm 以下で、かつ0.1 μm を超える赤外線散乱体欠陥の存在密度が $1 \times 10^5 \text{cm}^{-3}$ 以下とするのは、このような状態になれば、実質的に無欠陥状態に近くなり、さらに無欠陥層形成熟処理を施せば、無欠陥のウェーハが容易に得られるからである。

【0040】欠陥の大きさやその存在密度は、試料表面を研磨後、OPP装置（バイオラッド社製、Oxygen Precipitate Profiler）にて測定すればよい。この方法によれば、0.01 μm までの大きさの欠陥が検出可能である。そして、これよりも小さい欠陥は存在していても酸化膜耐圧特性に影響はおよぼさないと考えられる。

【0041】BMDをとくに要しない場合や、ウェーハの強度が必要でない場合は、単結晶中の酸素は少なくともよいが、BMDを十分に生じさせるためには25ppma（OLD ASTM）以上の酸素を含有させるのが望ましい。ただし過剰の酸素含有は、単結晶の転移などの欠陥を発生させることがあるので、多くても36ppma以下とするのがよい。

【0042】リング状OSFの位置は、凝固から1370℃まで冷却する過程でほぼ決定されるので、単結晶がこの温度域にあるときに単結晶内の温度分布を制御する必要がある。そしてこの温度域で、引き上げ軸方向の温度勾配を2.8℃/mm以上とし、かつ G_c/G_s が1以上、すなわち温度勾配は、単結晶中心部よりも外周部の方を小さくして引き上げなければならない。これは、このような温

度分布状態が実現できなければ、単結晶の引き上げ軸に対する垂直断面、すなわちウェーハにて上記X領域が80%を超えるものが得られないからである。

【0043】温度勾配は2.8℃/mm以上高いほどよいように思われたが、現実には6℃/mm程度が限界であり、これ以上大きくすると多結晶化が発生しやすく、単結晶が得られなくなる。また G_c/G_s は1.2~1.5程度が好ましく1.8を超えるようにすると、冷却による歪み発生のおそれがある上述の温度分布が得られるのであれば、ホットゾーンの形態はとくに限定するものではない。このような温度分布を得るための方法は、たとえば、引き上げる単結晶の周囲に設置する熱遮蔽体を、水平方向で見ると下部は厚く上へ行くほど厚さが減じ、しかも単結晶からの距離が大きくなるような構造とし、融液面からある距離を置いて設置する。熱遮蔽体の下部を厚くするのは、融液面からの輻射およびヒーターやるつぼ面からの輻射による加熱の遮蔽を下部ほど有効にするためである。一方この熱遮蔽体を融液面からある距離を置いて設置するのは、融液面やるつぼ面からの輻射により、引き上げ直後の単結晶表面の冷却を遅らせ、表面部の温度勾配を小さくするためである。

【0044】このようにして、熱遮蔽体の下端部を単結晶表面の温度が1370℃近傍である位置におけば、単結晶の表面部は凝固直後の冷却が遅れ、単結晶中心部は、熱遮蔽体がおかれた位置より上の部分での抜熱によって伝熱にて冷却され、中心部部分の温度勾配の方が表面部より大きい状態を実現できる。熱遮蔽体の厚さを上に行くほど薄くして単結晶との距離が大きくなるようにするのは、過剰な冷却により歪みが導入されるのを防止するためである。

【0045】なお、単結晶内の温度分布は、総合伝熱解析法により計算機を用いて求めることができる。しかし、単結晶全長にわたってX領域とするためには、使用する引き上げ装置により速度の影響が異なるので、各装置毎に上記のようなホットゾーンを設置し、単結晶の引き上げ速度を連続的に変化させ、得られた単結晶を調査することにより、その装置の最適引き上げ速度を選定するのがよい。

【0046】上述のX領域が主体となるウェーハは、酸素析出物形成形成熟処理を施すことにより、BMDとなる酸素析出物を断面にて測定した密度として 1×10^4 個/ cm^2 以上とすることができる。とくにこのBMDの量を増して確実に 5×10^4 個/ cm^2 以上とするためには、単結晶の酸素含有量を25ppma以上とするのが望ましい。酸素析出物形成形成熟処理は、雰囲気として水素、窒素、アルゴンなどのガス、あるいはこれらの混合ガス、さらには窒素、アルゴンなどの不活性ガスに少量の酸素を混合したガスなどを用い、600~1100℃の温度にて、1分~24時間の加熱をおこなえばよい。これにより、表面には有害なgrown-in欠陥がほとんどなく、内部には十分なBM

Dが存在するウェーハが得られる。

【0047】なお、この酸素析出物形成熟処理の過程にて、BMDとなる酸素析出物の析出促進や熱的安定性をはかるため、単結晶の育成過程で、炭素の $0.5 \times 10^{16} \sim 1.5 \times 10^{16} \text{atoms/cm}^3$ の添加、あるいは窒素の $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3$ の添加をおこなってもよい。

【0048】このX領域が主体となるウェーハは、いわゆる無欠陥層形成熟処理を施せば、容易に表面近傍のデバイスが形成される領域すなわち活性化領域を無欠陥とすることができ、表面に無欠陥層を有するウェーハとすることができる。この無欠陥層形成熟処理は、非酸化性雰囲気中にて、 $1000 \sim 1380^\circ\text{C}$ の高温で長時間加熱し酸素の外方拡散をおこなう方法、または急速昇降温加熱により短時間形成させる方法があるが、いずれの方法でおこなってもよい。

【0049】また、ウェーハのX領域の周辺に、リング状OSF発生領域が存在する場合、この領域でデバイスが形成されると、工程条件によりOSFが顕在化し特性不良となるおそれが出てくる。このような場合、上記無欠陥層形成熟処理を施しておくことにより、ウェーハ全面を有効に利用することができる。

【0050】さらに無欠陥層形成熟処理の昇温過程で、 $600 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度範囲における昇温速度を遅くすることにより、表面の無欠陥層形成とともに、内部に酸素析出物を成長させBMD密度を増すこともできる。

【0051】X領域が主体となる本発明のウェーハは、表面にエピタキシャル層を形成させる基板としてもすぐれている。エピタキシャル層の形成は一般的に実施されている方法を採用すればよく、それによって薄いエピタキシャル層であっても、赤外線散乱体欠陥痕のないエピタキシャルシリコンウェーハを得ることができる。

【0052】また、エピタキシャル層の形成前、あるいは形成後に、前述の酸素析出物形成熟処理を施せば、ゲッタリング能力に優れた、活性領域に欠陥のないエピタキシャルシリコンウェーハとなる。

【0053】

【実施例】【実施例1】図5に模式的に示した断面構造の装置にて、単結晶目標直径210mm、ボディ長1000mmの育成実験をおこなった。この図において、熱遮蔽体7は、黒鉛で外殻を作り、内部に黒鉛フェルトを充填した構造であるが、るつぼに入る部分の外径が480mm、最下端における最小内径Sは270mm、半径方向の幅Wは105mmで、内面は下端部から始まる逆円錐台面とし、その垂直方向に対する傾きは 21° であった。るつぼ1の内径は550mmのものをを用い、熱遮蔽体7の下端の融液面からの高さHは、60mmとしている。

【0054】るつぼ内に高純度シリコンの多結晶を120kg装入し、単結晶の電気抵抗率が約 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ となるようにp型ドーパントのボロンを添加した。装置内をアルゴンの減圧雰囲気とし、ヒータ2により加熱してシリコンを

熔融させ、融液3とした。シードチャック5に取り付けた種結晶を融液3に浸漬し、るつぼ1および引き上げ軸4を回転させつつ引き上げをおこなう。結晶方位は{100}とし、まず、結晶無転位化のためのシード絞りをおこなった後、ショルダー部を形成させ、肩変えして目標ボディ径とする。

【0055】ボディ長さが300mmに達した時点で、引き上げ速度を 1.0mm/min に調整し、その後引き上げ長さに応じてほぼ直線的に引き上げ速度を低下させ、ボディ長さが600mmに達したときに 0.3mm/min となるようにし、その後はこの引き上げ速度で育成を終了した。この引き上げ時における融点から 1370°C までの軸方向温度勾配は、単結晶中心部(G_c)で $2.9 \sim 3.1^\circ\text{C/mm}$ であり、周辺部(G_s)では $2.2 \sim 2.4^\circ\text{C/mm}$ で、 G_c/G_s は約1.3であった。この状態は、引き上げ速度を変えてもほとんど変わらなかった。

【0056】得られた単結晶を引き上げ軸に沿って縦割りし、引き上げ軸近傍を含む板状試片を作製し、この試片により硫酸銅水溶液に浸漬してCuデコレーションをおこない、窒素雰囲気中 900°C 、20分の熱処理を施して、X線トポグラフィ法により欠陥の分布を調査した。

【0057】結果は図4に示したように、リング状OSFがほぼ水平に近い状態に発生し、このOSFの上側に接して無欠陥領域が認められ、この領域と明確な赤外線散乱体欠陥発生領域との間に、低密度の微少な赤外線散乱体欠陥が存在すると思われる領域が見出された。

【0058】そこで、上記試片に隣接する位置から採取した試片を用い表面を研磨後、OPP法にてリング状OSF発生領域と、赤外線散乱体欠陥発生領域との間に発生している微少欠陥の状態を観察した。この結果から、大きな赤外線散乱体欠陥が無く、欠陥の平均の大きさが $0.1 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ $0.1 \mu\text{m}$ を超える欠陥密度が $1 \times 10^5 \text{cm}^{-3}$ 以下であるX領域が、引き上げ軸に垂直な断面で80%以上の面積を占める引き上げ速度の範囲を選定した。ただし、育成する単結晶の目標径は210mmであるが、丸め加工により直径200mmに切削してウェーハ製品とするので、上記80%はこのウェーハに対する面積比である。

【0059】上述の調査結果から、この場合、引き上げ速度を $0.5 \sim 0.7 \text{mm/min}$ とすれば目的の単結晶が得られることがわかった。引き上げ速度を低くして 0.5mm/min に近づくとウェーハの周辺にリング状OSF発生領域が現れ、さらに酸素析出促進領域までも含まれるようになる。他方、引き上げ速度を速くして 0.7mm/min に近づけると、丸め加工後にほぼ100%X領域となるウェーハが得られるが、サイズの大きな赤外線散乱体欠陥が現れるおそれが出てくる。

【0060】上記の結果から用いる単結晶育成装置の最適引き上げ条件がわかったので、酸素量の目標値を26pp

maとし引き上げ速度を0.6mm/minとして、ほぼ全体がX領域となる単結晶を育成した。得られた単結晶の中央部よりウェーハ(X)を採取し、以下の調査をおこなった。

【0061】比較材として、酸素量を26ppmaとし、図3に示したような単結晶のBの位置に対応する、引き上げ速度が1.5mm/minの高速冷却単結晶によるウェーハ(B)、Cの位置に対応する従来の単結晶によるウェーハ(C)、およびEの位置に対応する無欠陥単結晶によるウェーハ(E)を用意した。

【0062】ウェーハB、C、およびXについて、その赤外線散乱体欠陥の大きさとその存在密度をOPP装置を用いて測定した。結果を図6に示す。

【0063】この結果から明らかなように、本発明のウェーハXは従来のウェーハCに比較し欠陥の大きさが小さく、そして欠陥の大きさは高速冷却のウェーハBと同程度であるが、欠陥発生の密度ははるかに小さい。

【0064】赤外線散乱体欠陥と同じものとして取り扱われるLPD(Light Point Defect)の密度について、表面検査装置(テンコール社製SP-1)を用いて測定した。ウェーハ面上に存在する大きさが0.1μmを超えるLPDの発生状況を図7に示す。この図はB、CおよびXのウェーハの各100枚について、それぞれのウェーハ1枚の表面に存在する0.1μmを超える全欠陥(個/wfとして示す)を測定し、欠陥数が同じ範囲にあるウェーハの枚数をそれぞれ示したものである。

【0065】この図から明らかなように、従来結晶によるウェーハCに比し本発明のウェーハXは、大きなサイズの欠陥が極めて少ない。

【0066】ウェーハB、CおよびXのウェーハを各100枚づつ用意し、その酸化膜耐圧特性(TZDB)を以下の条件にて測定し評価した。

- (a) 酸化膜厚: 25 nm
 - (b) 電極面積: 8 mm²
 - (c) 測定電極: リンドープ・ポリシリコン
 - (d) 判定電流: 1 mA/cm²
 - (e) 良品判定: 絶縁破壊電界が 11 MV/cm 以上
- 評価の結果、酸化膜耐圧分布(発生頻度)を図8に示すが、高速冷却単結晶から採取したウェーハBは酸化膜耐圧が著しく劣る。ウェーハCとウェーハXとは、いずれも良好な酸化膜耐圧結果が得られるが、本発明のウェーハXの方がすぐれている。

【0067】ウェーハ内部に形成される酸素析出物密度を調査するため、ウェーハXおよびEを用い、酸化雰囲気中にて800℃、4時間加熱後、1000℃にて16時間加熱の熱処理をおこなった。その後、ウェーハを劈開破壊してライトエッチ(クロム酸エッチング)処理後、劈開面を光学顕微鏡で観察し、内部の酸素析出物密度を測定した。結果を図9に示す。

【0068】図9から明らかなように、ウェーハXは単

結晶の径方向にほぼ均一に、観察断面にて 1.1×10^5 個/cm²のBMDである酸素析出物が観察されているのに対し、ウェーハEでは 8×10^3 個/cm²前後の酸素析出物しか形成されていない。

【0069】このように本発明のシリコンウェーハは、赤外線散乱体欠陥が小さくかつその密度が小で、酸化膜耐圧特性が良好であり、内部に十分なBMDの形成されるゲッタリング能力にすぐれたものであることがわかる。

【0070】〔実施例2〕上記実施例1に示したウェーハXを用い、酸素を30%含有させた窒素ガス雰囲気中で、780℃にて2時間加熱した後、1000℃、8時間の熱処理をおこない、酸素析出物を形成させたウェーハを作製した。このウェーハについて、劈開断面を観察した結果、 1.1×10^5 個/cm²のBMDである酸素析出物が観察された。このウェーハについて、表面のgrown-in欠陥、酸化膜耐圧特性、ゲッタリング能力、さらには、形成されたデバイスの特性および良品収率等を調査した結果、従来のウェーハよりもすぐれたものであることが確認された。

【0071】〔実施例3〕実施例1に示した本発明範囲のウェーハXと、比較のため従来と同じウェーハCとを用い、高純度水素ガス中にて昇降温速度をいずれも3℃/minとし1200℃、1時間の加熱処理をおこなった。処理後のウェーハにて、SC-1洗浄(アンモニア水:過酸化水素水:超純粋=1:1:15の混合液による洗浄)を実施した後、表面検査装置(テンコール社製SP-1)を用い、大きさ0.8μm以上の欠陥の存在密度を測定した。表面観察後、鏡面研削機にてウェーハ表層を1μm研磨して、SC-1洗浄をおこない上記欠陥を観察することを次々と繰り返し、表層に形成された無欠陥層の厚さを測定した。

【0072】その結果、ウェーハCでは無欠陥層が2~3μmであったのに対し、ウェーハXでは、表面から20μmの深さまで無欠陥層が形成されていることが確認された。

【0073】同様に実施例1に示した本発明範囲のウェーハXと、従来ウェーハCとについて、ハロゲンランプ光源による急速加熱冷却装置を用い、アルゴン雰囲気にて1280℃、1分のRTA処理(Rapid Thermal Annealing)をおこなった。処理後のウェーハを、上記同様の手法にて表面の無欠陥層深さを調べた結果、ウェーハCでは無欠陥層が1μmであるのに対し、ウェーハXでは表面から10μmの厚さの無欠陥層が形成されていた。

【0074】このように、本発明のウェーハは、厚さの大きい無欠陥層を容易に形成させることができ、表面無欠陥のウェーハを得ることができる。これは、赤外線散乱体の大きさが小さくしかも少ないため、容易にマトリクス中に溶解消滅するためと思われる。

【0075】〔実施例4〕実施例1で用いたウェーハ

X、実施例2でXに酸素析出処理を施したウェーハW、実施例3にてXに水素中加熱処理を施したウェーハY、ウェーハWにさらに実施例3の水素中加熱処理を施したウェーハZ、および比較のため実施例1の従来のウェーハCの5種類のウェーハを用い、水素雰囲気中1200℃、30秒の加熱処理をおこなった。ついで、 SiHCl_3 のガスを導入し堆積温度1100℃にて厚さ約1 μm のエピタキシャル層を形成させた。

【0076】表面検査装置を用い、得られたエピタキシャルウェーハ表面の、大きさ0.11 μm 以上の欠陥について、その欠陥密度を測定した。

【0077】従来のウェーハCの場合、表面のエピタキシャル層に、平均して1000個/ウェーハの赤外線散乱体欠陥痕が観察されたのに対し、ウェーハX、YおよびZにはこのような欠陥痕はまったく見いだせなかった。ウェーハWには酸素析出物に起因したと考えられる積層欠陥が若干観察されたが、このWにさらに無欠陥層形成処理を施したウェーハZでは、このような欠陥は見出されていない。

【0078】また、ウェーハXおよびYについては、エピタキシャル層形成後、実施例2のような酸素析出物形成処理を施すと、内部には 1×10^4 個/ cm^2 以上のBMDが形成されていた。このように、本発明のウェーハを用いれば、薄いエピタキシャル層であっても欠陥がなく、しかもゲッタリング能力すぐれたエピタキシャルウェーハを得ることができる。

【0079】

【発明の効果】本発明のウェーハは、赤外線散乱体欠陥の大きさが小さくしかもその発生密度が低く、さらに内部にBMDとなる酸素析出物が熱処理によって容易にかつ十分に形成される。また、無欠陥層形成熱処理を施せば、十分な厚さの無欠陥層を容易に形成させることができる。さらにエピタキシャルウェーハの基板として用いれば、欠陥のないゲッタリング効果のすぐれたウェーハ

を容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】シリコンウェーハで観察される典型的な欠陥分布の例を模式的に示した図である。

【図2】シリコン単結晶引き上げ時の、引き上げ速度と結晶欠陥の発生位置との一般的な関係を、模式的に説明した図である。

【図3】単結晶内の引き上げ軸方向の温度勾配を改善して引き上げた場合の、引き上げ速度と結晶欠陥の発生位置との関係を、模式的に説明した図である。

【図4】 G_c が2.8℃/mm以上で、かつ G_c/G_0 が1以上としとして引き上げた時の、引き上げ速度と結晶欠陥の発生位置との関係を、模式的に説明した図である。

【図5】実施例に用いたシリコン単結晶の製造装置の例を模式的に示した図である。

【図6】赤外線散乱体欠陥の大きさとその発生密度との関係を測定した結果を示す図である。

【図7】ウェーハ面上に存在する大きさが0.1 μm を超えるLPDの発生状況を示す図である。

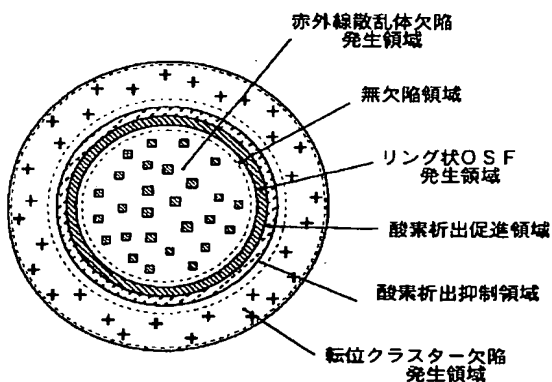
【図8】ウェーハの酸化膜耐圧特性を測定した結果を示す図である。

【図9】ウェーハの酸素析出密度を測定した結果を示す図である。

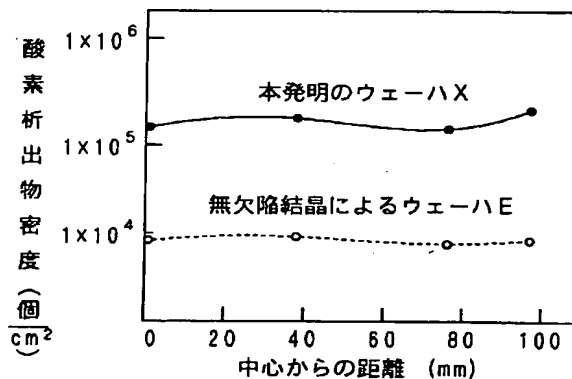
【符号の説明】

1. るつぽ
- 1a. るつぽ保持容器
- 1b. るつぽ支持軸
2. ヒーター
3. シリコン溶液液
4. 引き上げ軸
5. シードチャック
6. 単結晶
7. 熱遮蔽体

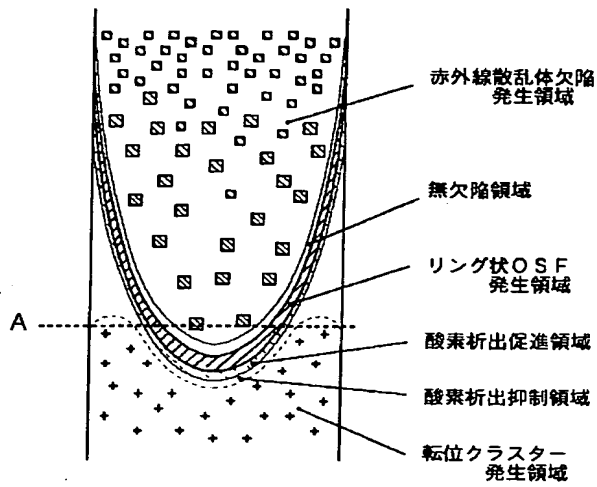
【図1】



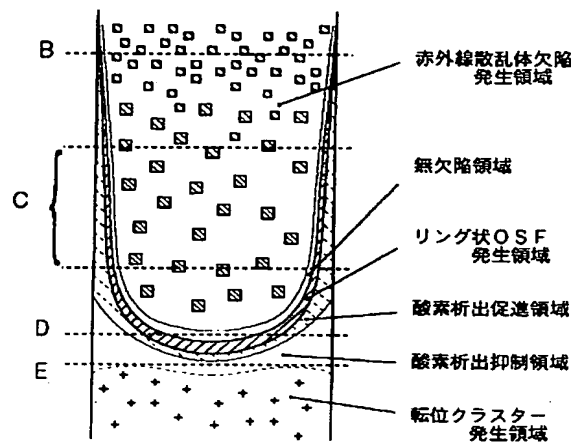
【図9】



【図2】

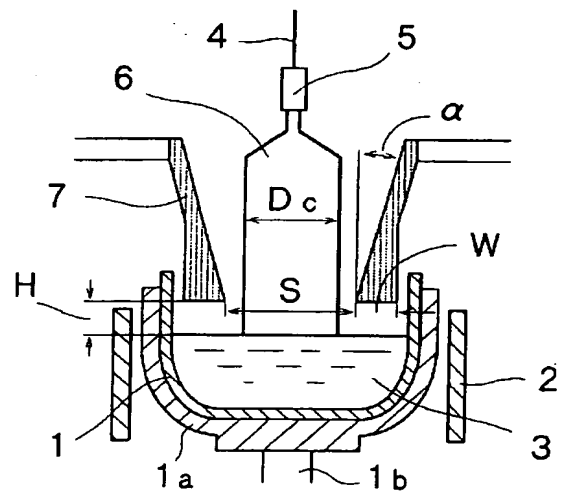
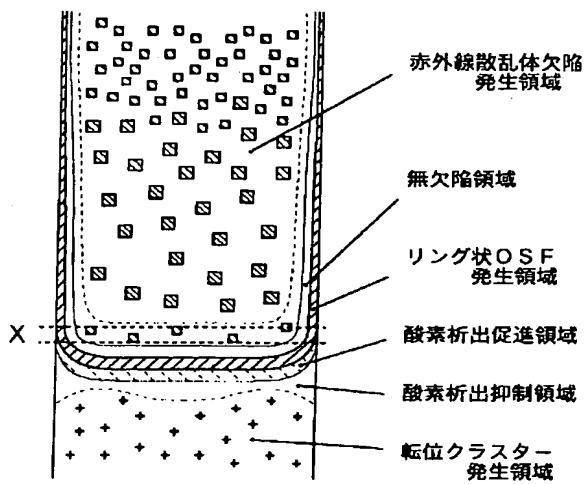


【図3】

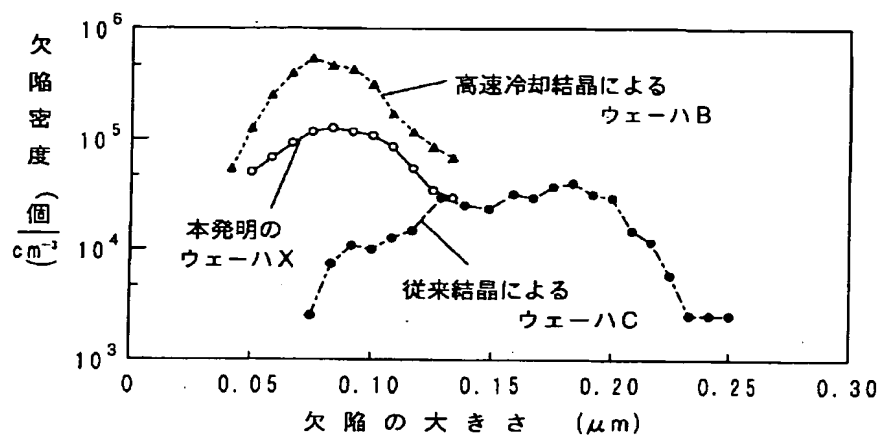


【図5】

【図4】

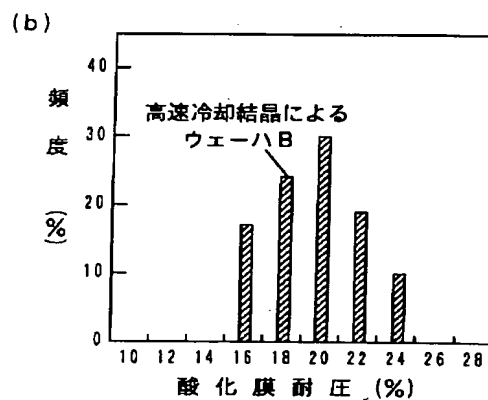
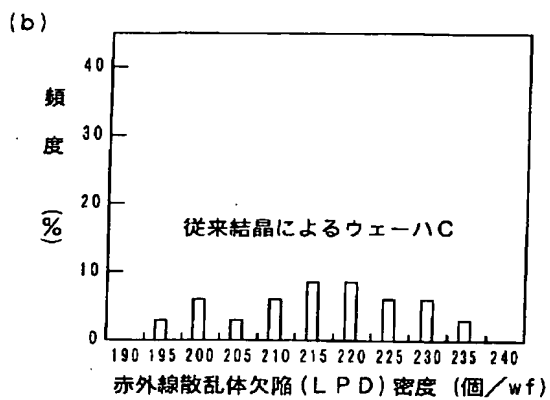
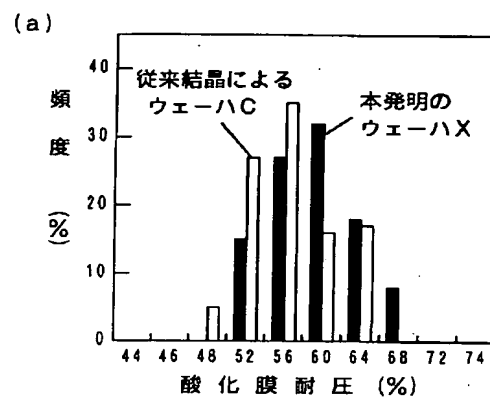
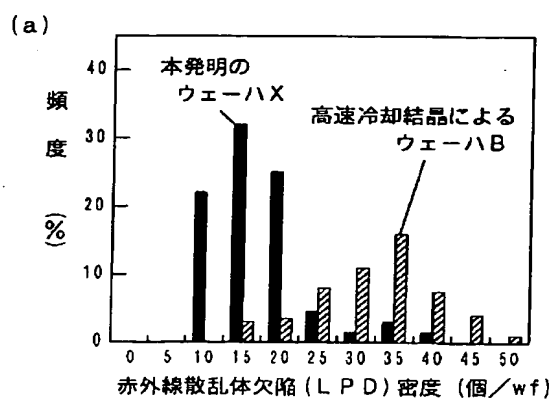


【図6】



【図7】

【図8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

H O 1 L 21/322

H O 1 L 21/322

Y

21/324

21/324

X

F ターム (参考) 4G077 AA02 BA04 CF10 EA02 EB10

FE05 HA12

5F053 AA12 AA21 DD01 FF04 FF05

GG01 RR20